

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-050923

(43)Date of publication of application : 22.03.1985

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

H01L 21/205

(21)Application number : 58-157826

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 31.08.1983

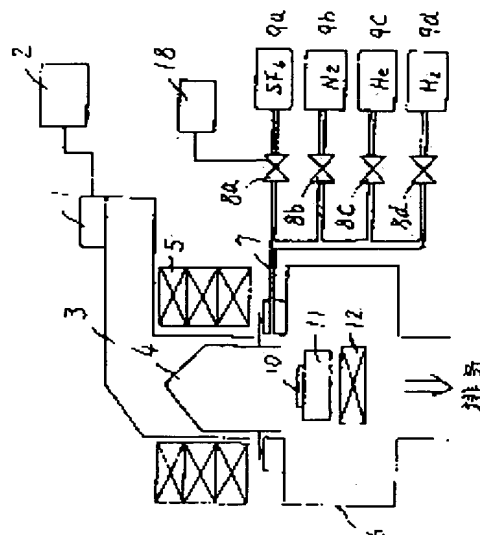
(72)Inventor : SUZUKI KEIZO  
NINOMIYA TAKESHI  
NISHIMATSU SHIGERU  
OKUDAIRA SADAYUKI  
OKADA OSAMI

## (54) METHOD OF PLASMA SURFACE TREATMENT AND DEVICE THEREFOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable high speed and vertical etching by a method wherein the amount of introduction of a discharge gas is varied in the way during the sample surface treatment.

CONSTITUTION: A vacuum chamber 6 is evacuated to high vacuum, and next the discharge gas is supplied in a fixed amount. Then, a magnetic field is formed in the section of a discharge tube 4 by means of an electromagnet 5, and microwave discharge is generated by introduction of microwaves into the discharge tube 4. As a result, etching progresses by the physical.chemical reaction of active particles generated during discharge with the Si surface. Besides, the amount of gas flow during the etching is varied according to the previously determined program. This variation in the amount of gas flow is automatically performed by a controller 18 and needle valves 8aW8d. Such a manner enables the realization of high speed etching without undercuts.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-50923

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 L 21/302  
21/205

識別記号 庁内整理番号  
A-8223-5F  
7739-5F

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月22日

審査請求 未請求 発明の数 5 (全12頁)

⑮ 発明の名称 プラズマ表面処理方法およびその装置

⑯ 特 願 昭58-157826

⑰ 出 願 昭58(1983)8月31日

⑱ 発 明 者 鈴木 敬 三 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 二 宮 健 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 西 松 茂 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 奥 平 定 之 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名

最終頁に続く

#### 明 細 書

発明の名称 プラズマ表面処理方法およびその装置

#### 特許請求の範囲

1. 真空室内を排気した後ガスを導入し、この真空室内又はその一部にプラズマを発生させ、このプラズマにより試料の表面を処理する方法において、上記ガス導入量を試料表面処理途中にて変化させることを特徴とするプラズマ表面処理方法。
2. 前記ガス導入量を予め定められたプログラムに従って変化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラズマ表面処理方法。
3. 前記ガス導入量を表面処理状況に応じて変化させることを特徴とするプラズマ表面処理方法。
4. 真空室、この真空室を排気する手段、前記真空室にガスを導入する手段、前記真空室内又はその一部にプラズマを発生させる手段、前記プラズマにより表面処理される試料を保持する手段より構成されるものにおいて、前記ガス導入

手段に処理途中でガス導入量を変化させる機構を設けたことを特徴とするプラズマ表面処理装置。

5. 前記ガス導入量を変化させる機構がコントローラであることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載のプラズマ表面処理装置。
6. 前記ガス導入量を変化させる機構は、前もって定められたプログラムに従ってガス導入量を変化させることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のプラズマ表面処理装置。
7. 前記ガス導入量の変化は周期的であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のプラズマ表面処理装置。
8. 前記周期が前記真空室内のガス分子又は原子の滞在時間より長いことを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載のプラズマ表面処理装置。
9. 前記ガス導入量を変化させる機構は、前記試料表面処理の進行状況を測定しこれをフィードバックするプログラムに従ってガス導入量を変化させることを特徴とする特許請求の範囲第1

項に記載のプラズマ表面処理装置。

10. 真空室、この真空室を排気する手段、前記真空室にガスを導入する手段、前記真空室内又はその一部にプラズマを発生させる手段、前記プラズマにより表面処理される試料を保持する手段、および前記試料に外部電圧を印加する手段とより構成されるものにおいて、前記ガス導入手段に処理途中でガス導入量を変化させる機構を設けたことを特徴とするプラズマ表面処理装置。
11. 前記外部電圧が高周波電圧であることを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載のプラズマ表面処理装置。
12. 前記ガス導入量を変化させる機構は、ガス導入量の変化に応じて前記電圧の印加を変化させることを特徴とする特許請求の範囲第10項又は11項に記載のプラズマ表面処理装置。
13. 前記ガス導入量を変化させる機構は、ガス導入量の変化に応じて前記試料へのプラズマ照射を間欠的に変化させることを特徴とする特許請

求の範囲第10項に記載のプラズマ表面処理装置。

14. 真空室、この真空室を排気する手段、前記真空室にガスを導入する手段、前記真空室内又はその一部にプラズマを発生させる手段、前記プラズマにより表面処理される試料を保持する手段とより構成されるものにおいて、前記ガス導入量を変化させる機構と、この機構からの信号によつて試料表面処理の終点を検知する手段とを備えたことを特徴とするプラズマ表面処理装置。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明はプラズマを用いた表面処理方法およびその装置に係り、特に半導体集積回路用のプラズマエッチングや、プラズマデポジション（プラズマCVD（Chemical Vapour Deposition））装置に関する。

〔発明の背景〕

プラズマを用いた表面処理技術が工業的に活発に用いられている。このプラズマ表面処理装置は

真空室、真空室を排気する手段、真空室にガスを導入する手段、真空室内またはその一部にプラズマを発生する手段、および試料と試料を保持する手段から構成される。プラズマ表面処理の特性は、プラズマ発生用ガス（放電ガス）の種類、組成、濃度によつて極端に変化する。表面処理の目的によつては、放電ガスの種類、組成、濃度を処理期間の途中で一定時間（周期的に）変化させ、特定の処理特性を強調することが必要となる場合がある。しかし、従来装置ではガス導入手段にガスの種類、組成、濃度を変化させる機能はなく、処理期間全搬に渡つて一定の特性の処理しか行うことができなかった。

第1図と第2図に従来のプラズマを用いたエッチング装置（プラズマエッチング装置）の構成例を示してある（菅野卓雄編「半導体プラズマプロセス技術」、産業図書株式会社、1980、pp101～164）。第1図は有磁場マイクロ波放電を用いた装置であり、第2図はRF放電を用いた方法である。有磁場マイクロ波放電を発生させる手段は、

マイクロ波発振器1（通常マグネトロン）、マイクロ波発振器用電源2、導波管3、放電管4、電磁石5、永久磁石12により構成される。場合によつては電磁石5と永久磁石12の両方は必要でなく、どちらか片方だけで良い。RF放電を発生させる手段は、RF電源15、コンデンサ16、およびRF上下電極13、14より構成される。第2図ではRF電極15は真空室6内にあるが、場合によつてはRF電極13、14を真空外に設置する場合も有る。

プラズマエッチング装置を半導体素子製造プロセスに適用するためには次のことが重要な課題となる。

- (1) エッチング速さが大きいこと。
- (2) 第3(a)図に示す被エッチング物質24をマスク25を用いて、第3(c)図のようにアンダーカットのない垂直エッチング（マスク通りのエッチング）が可能なこと。即ち、微細加工性が良いこと。

エッチング速さを大きくするためには、例えば

被エッチング物質24がSi(またはpoly-Si)である場合にはSF<sub>6</sub>またはF<sub>2</sub>を放電ガスとして用いると良い。しかし、この放電ガスは第3(b)図のようにアンダーカット26が大きく条件(2)が満足されない。後に示すごとく本発明を用いて放電ガスの組成を周期的に変化させることによつて、上記(1)、(2)の条件を同時に満足させることが可能となる。

第1図、第2図の装置は、放電ガスの種類を変えることによつてプラズマデポジション装置(プラズマCVD(Chemical Vapour Deposition)装置)として使うこともできる。たとえば、第1、2図の装置で放電ガスとしてSiH<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>の混合ガスを用いると試料表面にSiとNの混合膜(窒化シリコン(Si-N)膜)が形成され、半導体素子の保護膜として用いることができる。しかし、この窒化シリコン膜中には多量(原子密度比で10%以上)の水素が混入し素子特性を劣下させる(R. B. Fair et al.; IEEE, ED-28, 83-94(1981))。また、第1図の装置で放電ガ

スとしてSiF<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを用いると同様に窒化シリコン膜を形成することができる。しかし、この場合では膜中に混入する弗素が問題となる。本発明により放電ガスの組成を周期的に変化させることによつて上記の水素または弗素の混入量を極めて微量にすることが可能となる。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、放電ガスの種類、組成、濃度を処理途中で、1回のみ、または複数回、または周期的に変化させる手段を設けることによつて、従来のプラズマ表面処理装置では不可能であつた特性を実現することにある。

#### 〔発明の概要〕

放電ガスの種類、組成、濃度はプラズマ表面処理特性を最も有効に変化させるパラメータである。したがつて、放電ガスの種類、組成、濃度を処理途中で変化させることによつて、特定の表面処理特性を強調することが可能となる。

#### 〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。第4図は本

発明を用いたプラズマエッチング装置の一構成例である。プラズマ発生手段としては有磁場マイクロ波放電を用い、被エッチング物質としてはSi(またはpoly-Si)の例を示してある。ガス供給手段以外は第1図の装置と同じである。ガス供給手段はSF<sub>6</sub>、N<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>の4種類のガス源9a、9b、9c、9dと、各ガス源につけられたガス流量調整用ニードルバルブ8a、8b、8c、8d、およびガス配管7から構成される。ただし、SF<sub>6</sub>のニードルバルブ9aによるガス供給量がコントローラ18によつて電氣的に制御されるようになっていたことが本発明の特徴である。本実施例では、まず真空室6を高真空(約 $1 \times 10^{-6}$  Torr)に排気し、次に放電ガスを所定量供給する。例えば真空室6内の分圧でSF<sub>6</sub>が $5 \times 10^{-4}$  Torr、N<sub>2</sub>が $5 \times 10^{-5}$  Torr、Heが $5 \times 10^{-5}$  Torr、H<sub>2</sub>が $2.5 \times 10^{-5}$  Torrが一例である。しかし、各分圧を広範囲( $1 \times 10^{-6}$  Torr $\sim 5 \times 10^{-2}$  Torr程度)に変えても本発明の効果は変わらない。次に電磁石5により放電管

4部に磁場を形成し、マグネトロンによるマイクロ波(周波数=1~10 GHz、通常は周波数=245 GHz)を放電管4内に導入すると有磁場マイクロ波放電が発生する。すると、放電中で発生した活性な粒子(例えば、F<sup>+</sup>イオンやFラジカル)とSi表面との物理・化学反応によりエッチングが進行する。本実施例の特徴は、エッチング中のSF<sub>6</sub>ガスの流量を第5図に示すごとく変化させることである。ガス流量の変化は、コントローラとニードルバルブにより自動的に行う。

SF<sub>6</sub>ガスの真空室への供給は、 $\tau_1$ の時間は $Q_1$ のガス流量で行われ、次いで $\tau_2$ の時間だけ $Q_2$ のガス流量で行われる。 $Q_1$ 、 $Q_2$ の値は任意であるが、一例としては $Q_1$ は $5 \times 10^{-4}$  Torrの分圧を与えるに必要なガス流量(通常の排気系を用いる場合は $Q_1 = 1 \sim 10$  SCC/分)であり $Q_2 = 0$ とすることができる。 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ を決定する条件は後に述べるが、一例として $\tau_1 = 25$  秒、 $\tau_2 = 5$  秒を越えることができる。このようにすることにより、SF<sub>6</sub>ガスによる高速エッチン

グ(エッチング速さ $>200\text{ nm}/\text{min}$ )がアンダーカットなく実現される。このような、高速、垂直エッチングが本発明により初めて可能となつたことを以下に述べる。

エッチング開始後最初の $\tau_1$ の間ではプラズマ中に多量の活性な粒子(例えば $F^+$ イオンとFラジカル)が発生してエッチングが進行する。試料はプラズマに対して負の浮遊電位 $V$  ( $V \approx -20\text{ V}$ )になつており、 $F^+$ イオンは試料表面に垂直に入射する。したがつて $F^+$ イオンによるエッチングは試料表面に垂直となりアンダーカットを発生しない。一方、Fラジカルは電氣的に中性であるため試料表面に等方的に入射してアンダーカットを発生させる。ところが、SF<sub>6</sub>ガスによるエッチングでは、 $F^+$ イオンによる効果よりFラジカルによる効果の方が大きくエッチング形状は第6a図に示すごとく等方的となる。即ち $\tau_1$ の間に表面に垂直に $d_1$ 深さだけエッチングされると横方向にも約 $d_1$ のアンダーカットが発生している。次いでSF<sub>6</sub>ガスの供給を停止する

とプラズマ中の $F^+$ イオンやFラジカルは排気されてなくなり、N<sub>2</sub>とHe、H<sub>2</sub>のみの放電となる。この放電中で発生した $N^+$ イオンやNラジカルによつて第6(b)図に示すようにSi表面(水平面と側面の両方)が窒化される(表面に窒化シリコン膜が形成される)。SF<sub>6</sub>ガスの供給をストップしたのは、 $F^+$ イオンやFラジカルが存在していてエッチングが進行していると強固な(緻密な)窒化シリコン膜が形成されないからである。Heガスを混入しているのは、以下の理由による。即ち、SF<sub>6</sub>ガス供給を停止すると、N<sub>2</sub>の分圧( $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ )のみでは安定な放電が維持されない。化学的に不活性なHeを混入して放電ガス圧(全圧)を大きくすることによつて放電を安定化させることができるからである。したがつて、HeをNe、Ar、Kr、Xe等の他の希ガスに置き替えても同様の効果が得られる。また、H<sub>2</sub>ガスを混入しているのはSF<sub>6</sub>ガス供給時でのFラジカル濃度を適当に減少させるためである。さて、次に再びSF<sub>6</sub>ガスを供給すると試料表面に

$F^+$ イオン、Fラジカルが入射してくる。しかし、Fラジカルだけでは窒化シリコン膜はほとんどエッチングされないため、窒化シリコン膜で覆われた側面のエッチングは行われず、垂直方向のエッチングと新たに現われた側面のエッチングが行なわれる。この時のアンダーカットの大きさはやはり $d_1$ である。即ち、第6(c)図のようになる。これをくり返すことによつて第6(d)図のような断面形状をしたエッチングが行なわれる。 $\tau_0 = \tau_1 + \tau_2$ を1周期として、SF<sub>6</sub>ガス供給の断続を $n$ 回くり返したとすると、全エッチング時間 $t$ は

$$t = n \tau_0 \quad \dots\dots\dots ①$$

であり、垂直方向のエッチング深さ $d_v$ 、および水平方向のエッチング量(アンダーカット量)

$d_v$ は

$$d_v = n d_1 \quad \dots\dots\dots ②$$

$$d_v = d_1 \quad \dots\dots\dots ③$$

である。垂直エッチングとしては一般に $d_v/d_v > 10$ が必要であるから

$$n > 10 \quad \dots\dots\dots ④$$

が必要である。ただし、SF<sub>6</sub>ガスが低ガス圧力であり、アンダーカット量の少ないエッチングが可能なる場合には、 $n$ の値は小さくともよい。また、SF<sub>6</sub>ガス供給を停止して残りの $F^+$ イオンやFラジカルが排気されるに要する時間を $\tau_2$ とすると

$$\tau_2 \gg \tau_1 \quad \dots\dots\dots ⑤$$

であることが必要である。 $\tau_1$ は真空室内に存在するガス分子、原子の滞在時間であり、真空室の体積を $V(\text{L})$ とし、排気系の排気速さを $S(\text{L}/\text{sec})$ とすると $\tau_1 = V/S$ である。通常の装置では $V \approx 20\text{ L}$ 、 $S \approx 1000\text{ L}/\text{sec}$ であるため、 $\tau_1 \approx 0.02\text{ sec} = 20\text{ msec}$ である。したがつて⑤より

$$\tau_2 \gg 20\text{ msec} \quad \dots\dots\dots ⑥$$

である必要がある。また実験によれば、 $\tau_1$ の間にエッチングされる垂直方向のエッチング深さは $200\text{ nm}$ 以下であることが必要であつた。これ以上 $\tau_1$ を大きくすると一旦形成された側壁の窒

化シリコン膜がエッチングされてアンダーカットが大きくなるからである。即ち最終的な垂直方向のエッチング速さが $\epsilon$  (nm/秒)とすると

$$r_1 < (200/\epsilon) \times 60 \quad \dots\dots\dots ⑦$$

である必要がある。例えば $\epsilon = 200 \text{ nm/秒}$ とすると $r_1 < 60 \text{ 秒}$ が必要である。また、 $r_2$ の間ではエッチングが行なわれないから $r_2 \ll r_1$ も実用的には必要となる。以上の条件により、前述では、 $r_1 = 25 \text{ 秒}$ 、 $r_2 = 5 \text{ 秒}$ の結果を述べたが、 $r_1 = 5 \sim 60 \text{ 秒}$ で $r_2 = (\frac{1}{5} \sim \frac{1}{50}) \times r_1$ としても同様の効果(即ち、Siのエッチング速さ $\epsilon = 200 \text{ nm/秒}$ で、アンダーカットがほとんどないエッチング)が得られることを実験的に確認している。

第4図の実施例では有磁場マイクロ波放電を用いた装置について述べているが、RF放電を用いたプラズマエッチング装置に本発明を適用しても同様の効果が得られる。また、第4図の実施例では、SF<sub>6</sub> + N<sub>2</sub> + He + H<sub>2</sub>の混合ガスについて示したが、SF<sub>6</sub>のかわりにF<sub>2</sub>さらには他の

ハロゲン元素を含むガス(例えば、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>等)ガス、NF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガス、C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(CCl<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等)ガス、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(n, m, k; 整数)ガス、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Hi(n, m, k, i; 整数)ガス、BCl<sub>3</sub>、その他、BrやIを含むガス等)を用いても効果は同様である。また、N<sub>2</sub>のかわりにO<sub>2</sub>やC-H系化合物ガスさらには、N、O、Cのうちいずれか一つ、又は複数の元素を含むガスを用いても効果は同様である(なぜなら、酸化シリコンやSiC膜は窒化シリコン膜と同様にFラジカルではエッチングされないからである)。ただし、O<sub>2</sub>を用いると、マスク材として用いる光レジストがエッチングされやすいという問題が発生する。また、SF<sub>6</sub>ガス分圧が適当な時にはH<sub>2</sub>の混入をやめても、本発明の効果はかわらない。また、本実施例では被エッチング物質としてSi(またはpoly-Si)の場合について示したが、被エッチング物質が、Mo, W, Alまたはこれらのシリサイドであつても効果は同じである。また、第4図の実

施例では、試料台および試料が放電管の下部に位置しているが、これらを放電管内に設置しても良い。こうすることによつて試料表面に入射するF<sup>+</sup>イオン、Fラジカルが増大してエッチング速さを増大させることができる。

第7図に別の実施例が示してある。第4図の実施例と異なる点は、以下の通りである。

- (1) 試料台11および試料10に外部電圧15を印加する手段を設けてある。外部電圧としては直流、交流のいずれでも良いが、試料10表面に電氣的に絶縁性の薄膜が存在する場合は交流電圧(高周波電圧(RF電圧))の方が絶縁薄膜表面での帯電を防止するために優れている。実験的には、高周波の周波数は100~1000 KHz、高周波電圧の振幅は0~200 Vが適当であつた。
- (2) 試料台11を冷却する機能が設けられている。
- (3) N<sub>2</sub>とHe、H<sub>2</sub>ガス(場合によつては、N<sub>2</sub>とHe、H<sub>2</sub>のどちらか一つ)が、試料台11内部、試料台11と試料10との間隙を通

つて真空室6内に導入される。

(2)と(3)の機能によつてエッチング中での試料10温度上昇を防ぐことができる。これは、マスク材の光レジストの変質防止に有効である。(1)の機能によつて試料に入射するイオンを上り加速できるため、エッチング速さの増大、およびアンダーカットの減少に有効である。高周波電圧(外部電圧)は、エッチング中(表面処理中)常時印加していても構わない。しかし、高周波電圧印加によつてマスク材の変質消耗が加速されるため、SF<sub>6</sub>ガスの供給を停止する期間(即ち第5図の $r_2$ の期間)高周波電圧印加を停止することはマスク材の変質、消耗防止に有効である。本実施例の効果は、

- (1) 被エッチング物質をSi, poly-Si以外の物質(Mo, W, Alおよびこれらのシリサイド等)にかえても、
- (2) SF<sub>6</sub>ガスを他のハロゲン元素を含むガス(第4図の実施例の説明参照)にかえても、
- (3) Heを他の希ガスにしても、

(4)  $H_2$  ガスを除いても、同様に有効である。

また試料台冷却と試料台を通してのガス導入の方法は、本発明を適用した他のプラズマエッチング装置やプラズマ表面処理装置全般に有効である。また、高周波(RF)電圧印加の方法は本発明を用いたプラズマ表面処理装置全般に有効である。

第8図に別の実施例を示してある。本実施例の特徴は、SF<sub>6</sub>ガスのガス流量のみでなく、N<sub>2</sub>ガスのガス流量と高周波電源15の駆動、停止がコントローラ18からの電気的信号によつて制御されていることである。また、HeとH<sub>2</sub>ガスを使用していない。第9(a)図にSF<sub>6</sub>とN<sub>2</sub>のガス流量と高周波電圧の制御の一例が示してある。

$\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_0$  は第4図の実施例で説明した値が適当である。例えば  $\tau_1 = 27.5 \text{ sec}$ ,  $\tau_0 = 2.5 \text{ sec}$  とすることができる。ガス流量  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1'$ ,  $Q_2'$  は自由であるが、例えば  $Q_1 = Q_1'$ ,  $Q_2 = Q_2' = 0$  とすることができる。 $Q_1$ ,  $Q_1'$  の値としては、例えば真空室内のガス圧力が  $5 \times$

$10^{-4} \text{ Torr}$  となるようにとることができる。また、 $V_1$ ,  $V_2$  は自由であるが、例えば  $V_1 = 100 \text{ V}$ ,  $V_2 = 0 \text{ V}$  とすることができる。高周波電圧振幅を変化させる理由は第7図の実施例で述べたのと同じである。本実施例では(第4図の実施例と異なつて)、SF<sub>6</sub>ガスの供給を停止すると同時にN<sub>2</sub>のガス供給を増大することによつて次の利点が生ずる。

- (1) 真空室内のガス圧力が、常に放電維持に十分な高ガス圧力(一般に  $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  以上)になつているために、第4図の実施例のように放電補助ガス(He等の希ガス)の導入を必要としない。
- (2)  $\tau_2$  の期間中でのN<sub>2</sub>の分圧が高くなるので、短い $\tau_2$ 時間で緻密な酸化シリコン保護膜を形成できる。

本実施例の方法で、シリコンのエッチング速さが  $250 \text{ nm/min}$  のときアンダーカットのないエッチングが実現した。使用するガスの種類を変えれば、本実施例の方法が他の被エッチング物質の

エッチングや、プラズマ表面処理装置全般に適用可能なことは当然である。

本実施例の方法では、SF<sub>6</sub>やN<sub>2</sub>ガスの供給量を変えたり、高周波印加電圧を変えるタイミングが同時になつているが、これらのタイミングを互いにずらしてもかまわない(第9(b)図参照)。

$\tau_1$ ,  $\tau_2$  は互いの位相のずれを表わす。例えば、高周波電圧を印加する時間 $\tau_1$ を $\tau_2$ より小さくし、必要最小限にすることによつて、高周波印加による素子特性の劣化を最小にすることができる。

第10図は、第8図で説明した方法をRF放電を用いたエッチング装置に適用した実施例を示している。

第11図は、公転(自公転)板20を用いて複数枚の試料10を同時にエッチングする装置に本発明を適用した例を示している。試料表面にはプラズマが間歇的に照射されてエッチングが進行する。プラズマ発生手段としては有電場マイクロ波放電を用いている。試料台に高周波電圧が印加可能なことと、ガス流量と高周波電圧印加がコント

ローラ18で制御されることは第8図の実施例と同じである。本実施例で注意しなければならないことは、試料10間のエッチング進行のバラつき(誤差)をなくするためには、公転板20の回転とガス流量および高周波電圧印加の制御とを連動させて行う必要があることである。したがつて図に示した如く、コントローラ18からの電気信号に従つて公転板駆動機構21を動かせる(または、その逆)ことが望ましい。一般的には公転板20の周期(1回転に要する時間)を $\tau$ とすると、第9図に示したコントローラ18の周期 $\tau_0$ は $\tau/\tau_0 = \text{整数}$ 、または $\tau_0/\tau = \text{整数}$ の関係を持つことが望ましい。本実施例はガス種を変えればプラズマCVD装置にも適用可能である。

第12図に、終点検知機構22を有したエッチング装置に本発明を適用した例を示してある。プラズマ発生方法としては有電場マイクロ波放電を用いた例について示してある。一般に終点検知は、被エッチング物質がなくなつた時のプラズマの状態の変化を捉えて行う。一方、供給ガスの種類、



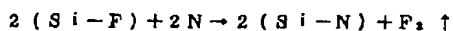
組成、濃度を変えるとプラズマの状態が大きく変化するため、プラズマからの終点検知の信号を取り入れる時期をガス流量および高周波電圧印加の制御と連動させる必要がある。したがって、本実施例では終点検知機構22がコントローラ18からの信号を受けて動作するようになっている。本実施例の方法が、他のプラズマエッチング装置や、他の放電ガスによるエッチングにも適用可能なことは第4図、第8図の実施例の場合と同様である。

エッチングの断面形状としては必ずしも垂直エッチングによる矩形ばかりでなく、若干のアンダーカットによる台形や逆台形(素子間のアイソレーション用エッチングやオーバーハング除去のエッチングに有効)が望まれる場合がある。このような要望は、第9図の $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1'$ ,  $Q_2'$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ をエッチング処理の途中で適当に変えることによつて実現できる。

第13図は、プラズマCVD装置に本発明を適用した例を示している。プラズマ発生手段として、有磁場マイクロ波放電を用いている。一例として

SiF<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>ガスによつて窒化シリコン膜(Si-N膜)を形成する例を示してある。構造としては第8図と同じであるが、SiF<sub>4</sub>ガスがSiF<sub>3</sub>ガスに替わっている。ガス流量の調整、高周波電圧印加の制御の一例が第14図に示してある。 $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_0$ の条件は後に説明するが、例えば $\tau_1 = 3$ 秒,  $\tau_2 = 3$ 秒,  $\tau_0 = \tau_1 + \tau_2 = 6$ 秒とすることができる。 $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1'$ ,  $Q_2'$ も自由であるが、例えば $Q_1$ ,  $Q_2'$ としては真空室内のSiF<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>ガス圧力がそれぞれ $4 \times 10^{-4}$  Torrと $8 \times 10^{-4}$  Torrになるように選ぶことができる。また、 $Q_2 = 0$ ,  $Q_2' = \frac{1}{2} Q_1'$ とするのが適当である。また、 $V_1$ ,  $V_2$ も自由であるが、例えば $V_1 = 100$  V,  $V_2 = 50$  Vが一例である。本実施例を用いることによつて、F元素の混入の少ないSi-N膜を形成できる。その理由は以下の通りである。即ち、 $\tau_1$ の時間K(SiF<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>)の放電によつて試料表面にSi-N膜が形成されるが、この時に膜内にF元素が混入する。

次に、SiF<sub>4</sub>ガス供給が停止され、N<sub>2</sub>ガス供給量が増大される( $\tau_2$ の期間)と、N<sub>2</sub>放電で形成されるNラジカルがSi-N膜表面に入射して



の反応によつてF元素を膜中から遊離蒸発させる。これをくり返すことによつてF元素混入の少ないSi-N膜が形成される。第4図の実施例と同様に、 $\tau_1$ は真空室6中のガス分子、原子の滞在時間 $\tau$ より十分大きいことが必要である。即ち、

$$\tau_1 \gg \tau, \approx 20 \text{ msec} \quad \dots\dots\dots \textcircled{8}$$

が必要である。また、実験によれば $\tau_2$ の期間中にF元素を十分に除去するためには、 $\tau_1$ の期間中に形成される膜厚が10 nm以下である必要がある。即ち、 $\tau_2 = 0 \text{ sec}$ として連続に膜形成した時の膜形成速さをD(nm/sec)とすると $\tau_1$ は

$$\tau_1 < (10/D) \times 60 \quad \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

である必要がある。通常D $\approx$ 100 nm/secであるから

$$\tau_1 < 6 \text{ sec} \quad \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

が必要である。本実施例と同様の方法は、RF放電を用いた他のプラズマCVD装置に適用可能である。またガス種をかえれば、Si-N膜以外のプラズマCVD装置にも適用可能である。

第15図は開閉バルブを用いてガス流量を制御する方法を示すものであり、本発明の実施例すべてに適用可能である。本実施例は、各ガス種(例えばガスA)に対して、ニードルバルブと2つの開閉弁23a, 23a'およびこれらを継ぎ配管系から構成されている。2つの開閉弁23a, 23a'はコントローラ18からの信号によつて開閉を制御される。ポンプ9a, 9bから出たガスはニードルバルブ8a, 8bによつて常に一定量が流れるように調整されている。開閉バルブ23aを開け23a'を閉じればガスを真空室内に導入できる。また、バルブ23aを閉じれば真空室へのガス導入は停止されるが、このままではバルブ23aとニードルバルブ8aの間にガスがたまつてしまい、次に23aを開けた時にガスが真空室へ突出してしまう。これを防ぐためにバル

ブ23aを閉じると同時に23a'を開き、バルブ23aとニードルバルブ8aの間にたまるガスを排気するようになっている。次に再び真空室へガスを導入するには、バルブ23a'を閉じ23aを開ければ良い。この方法の特徴は、ニードルバルブの開口度を直接制御するよりも、流量制御の再現性、制御性が良いことである。2つの開閉バルブ23a、23a'は、一つの三方バルブに置き替え可能である。第15図のガス量は必要に応じて増やすことが可能である。  
〔発明の効果〕

本発明によつてプラズマ表面処理装置の放電ガス種、組成、濃度を処理途中で変化させれば、表面処理の特性を時系列的に変化させることができ特定の処理特性を一定期間強調することが可能となる。この結果、従来装置では不可能であつた表面処理特性を実現することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、従来のプラズマ表面処理装置を示す図、第3図は、垂直エッチングと非垂直エッチングの説明図、第4図は本発明の一実

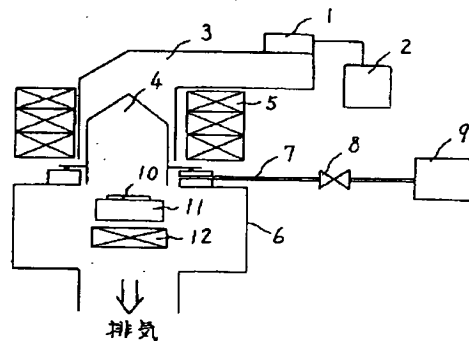
施例を示す図、第5図は第4図におけるRF、ガス流量の制御例を示す図、第6図はエッチングの進行説明図、第7図は本発明の別の実施例を示す図、第8図は本発明のさらに別の実施例を示す図、第9図は第8図の実施例におけるガス流量と高周波電圧付加の制御例を示す図、第10図ないし第13図はさらに別の実施例を示す図、第14図は第13図に示す実施例でのガス流量と高周波電圧付加の制御例を示す図、第15図は導入ガス流量の制御機構例を示す図である。

1…マイクロ波発振器、2…マイクロ波発振器用電源、3…導波管、4…放電管、5…電磁石、6…真空室、7…配管、8…ニードルバルブ、9…ポンプ、10…試料、11…試料保持手段(試料台)、12…永久磁石、13…上側電極、14…下側電極、15…高周波(RF)電源、16…コンデンサー、17…絶縁物、18…コンドローラ、19…試料台冷却機構、20…公転板(又は自公転板)、21…公転板(自公転板)駆動機構、22…終点検知機構、23…開閉バルブ、24…

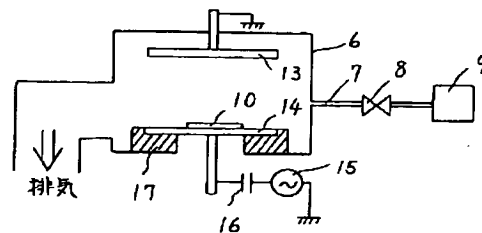
被エッチング物質、25…マスク。

代理人 弁理士 高橋明夫

第1図

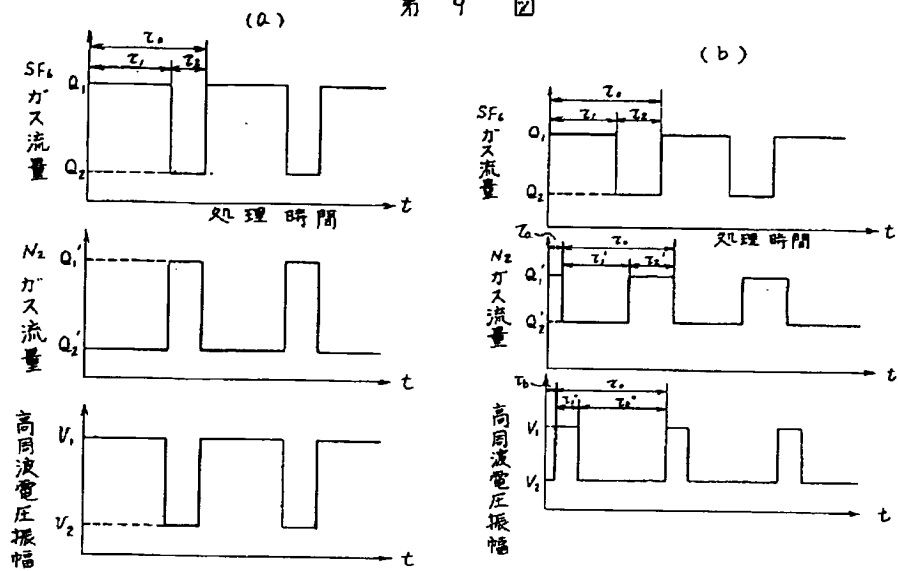


第2図

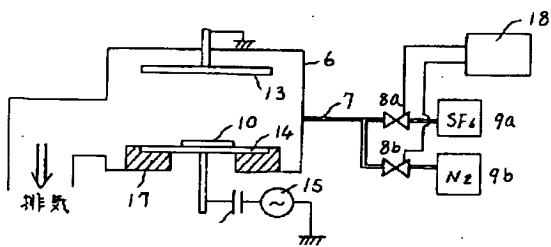




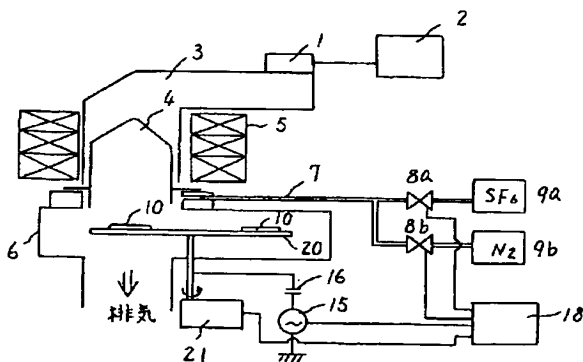
第9図



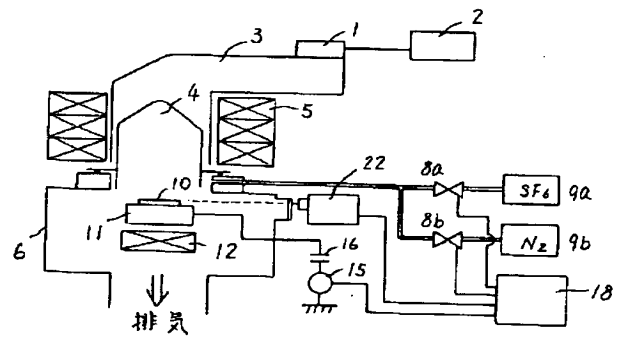
第10図



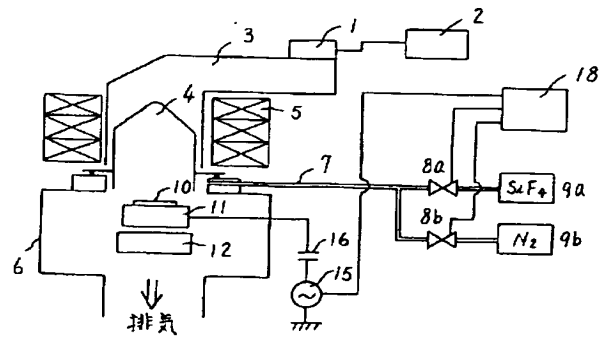
第11図



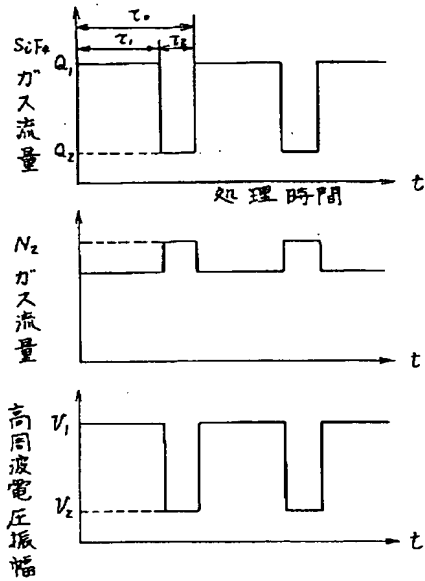
第12図



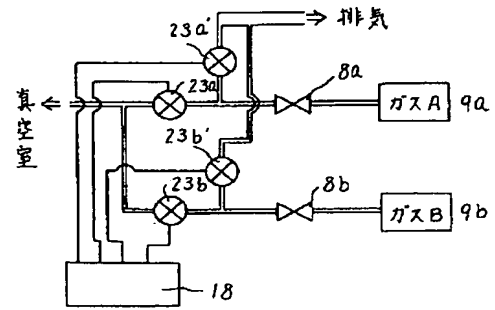
第13図



第 14 図



第 15 図



第 1 頁の続き

⑦発 明 者 岡 田 修 身 国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地 株式会社日立製作所中  
央研究所内

手続補正書(方式)

昭和58年12月16日

特許庁長官殿  
事件の表示

昭和58年特許願第157826号

発明の名称

プラズマ表面処理方法およびその装置

補正をする者

特許出願人

名 称 (510)株式会社日立製作所

代理人

所 東京千代田区丸の内一丁目5番1号  
株式会社日立製作所内 電話 東京212-1111(大代表)

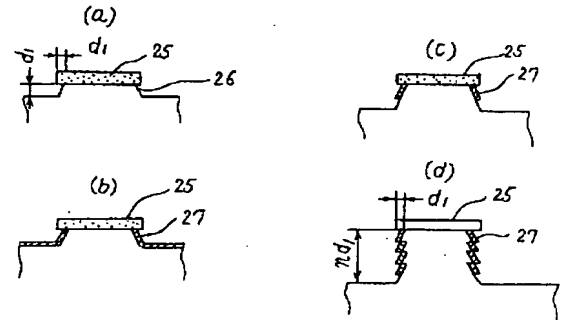
氏 名 (6180) 弁護士 高橋 明 夫

補正命令の日付 昭和58年11月29日

補正の対象 「図面」

補正の内容 図面の第6図を別紙の通り訂正する。

第6図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 157826 号(特開昭  
60-50923 号, 昭和 60 年 3 月 22 日  
発行 公開特許公報 60-510 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 7 (2)

Int. Cl. <sup>5</sup>	識別 記号	庁内整理番号
H01L 21/302 21/205		A-8223-5F 7739-5F

平成 2.12.04 発行  
手 続 補 正 書 (自発)

平成 2 年 8 月 31 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特許願第157826号
2. 発明の名称 プラズマ表面処理方法およびその装置
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名 称 (510) 株式会社 日立製作所
4. 代 理 人  
住 所 (〒100) 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
新丸ノ内ビルディング3階44区 (電話215-7567)  
氏 名 (7237) 弁理士 薄 田 利 幸
5. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄
6. 補正の内容 特許請求の範囲を添付別紙のように訂正する。



別紙

特許請求の範囲

1. 真空室内を排気した後、該真空室内に単種または複数種のガスを導入し、該真空室内にプラズマを発生させ、該プラズマにより試料の表面を処理する方法において、上記プラズマによる試料表面の処理条件を処理の途中において変化させることにより、特定の表面処理特性を強調することを特徴とするプラズマ表面処理方法。
2. 前記した試料表面の処理条件の変化は、上記真空室内に導入するガスの種類、組成、または濃度を変化させることにより行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラズマ表面処理方法。
3. 前記した試料表面の処理条件の変化は、上記真空室内に導入するガスの導入量、圧力、または分圧を変化させることにより行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプラズマ表面処理方法。

4. 前記した真空室内に導入するガスの導入量、圧力、または分圧の変化は、予め定められたプログラムに従って行なわれるものであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載のプラズマ表面処理方法。
5. 前記した真空室内に導入するガスの導入量、圧力、または分圧の変化は、表面処理の進行状況に応じて行なわれるものであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載のプラズマ表面処理方法。
6. 真空室、該真空室内を排気する手段、前記真空室内にガスを導入する手段、および前記真空室内にプラズマを発生させる手段を有し、この発生プラズマにより試料の表面処理を行なうプラズマ表面処理装置において、上記試料の表面処理途中において、上記導入ガスの導入量、圧力、または分圧を変化させる機構を付設してなることを特徴とするプラズマ表面処理装置。
7. 前記した導入ガスの導入量、圧力、または分圧を変化させる機構は、コントローラであるこ

とを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載のプラズマ表面処理装置。

8. 前記した導入ガスの導入量、圧力、または分圧を変化させる機構は、前もって定められたプログラムに従って、上記導入ガスの導入量、圧力、または分圧を変化させる機能を有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載のプラズマ表面処理装置。

9. 上記導入ガスの導入量、圧力、または分圧の変化は、周期的な変化であることを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のプラズマ表面処理装置。

10. 前記した周期的変化の周期が、前記真空室内におけるガス分子又は原子の滞在時間より長いことを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載のプラズマ表面処理装置。

11. 前記した導入ガスの導入量、圧力、または分圧を変化させる機構は、試料の表面処理の進行状況を測定し、該測定結果をフィードバックさせるプログラムに従って、上記導入ガスの導

入量、圧力、または分圧を変化させるものであることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載のプラズマ表面処理装置。

12. 真空室、該真空室内を排気する手段、前記真空室内にガスを導入する手段、前記真空室内にプラズマを発生させる手段、および該発生プラズマにより表面処理されるべき試料に外部電圧を印加する手段を有するプラズマ表面処理装置において、上記試料の表面処理途中において、上記導入ガスの導入量、圧力、または分圧を変化させる機構を付設してなることを特徴とするプラズマ表面処理装置。

13. 前記した外部電圧印加手段により試料に印加する外部電圧が高周波電圧であることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載のプラズマ表面処理装置。

14. 前記の外部電圧印加手段は、上記導入ガスの導入量、圧力、または分圧の変化に応じて、試料に印加する外部電圧を変化させる機能を有するものであることを特徴とする特許請求の範

囲第10項または11項に記載のプラズマ表面処理装置。

15. 真空室、該真空室内を排気する手段、前記真空室内にガスを導入する手段、および前記真空室内にプラズマを発生させる手段を有し、該発生プラズマを試料表面に照射することにより、該試料表面の表面処理を行なわせるプラズマ表面処理装置において、上記試料の表面処理途中において、上記導入ガスの導入量、圧力、または分圧を変化させる手段と、該導入ガスの導入量、圧力、または分圧の変化に応じて上記試料表面へのプラズマの照射状態を間歇的に変化させる手段とを付設してなることを特徴とするプラズマ表面処理装置。

16. 真空室、該真空室内を排気する手段、前記真空室内にガスを導入する手段、および前記真空室内にプラズマを発生させる手段を有し、該発生プラズマを試料表面に照射することにより該試料表面の表面処理を行なうプラズマ表面処理装置において、上記試料の表面処理途中にお

いて上記導入ガスの導入量を変化させる手段と、該手段による導入ガス量変化の信号を受けて動作する試料表面の表面処理の終点を検知する手段とを付設してなることを特徴とするプラズマ表面処理装置。